

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217429

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/86  
C08G 63/183

(21)Application number : 10-024180

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1998

(72)Inventor : SHINOKI MITSU HARU  
TAKEGUCHI SHOHEI

## (54) PRODUCTION OF POLYESTER RESIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably produce a polyester having reduced cloudiness and good hue by polycondensing terephthalic acid and ethylene glycol as main components in the presence of a polycondensation catalyst comprising antimony trioxide having specified or smaller lead and arsenic contents.

SOLUTION: Antimony trioxide having a total content of lead and arsenic of 100 ppm or below is used. The polycondensation catalyst may be antimony trioxide alone or in combination with other polycondensation catalysts such as a germanium compound, a cobalt compound, or a tin compound. For example, a slurry of terephthalic acid and ethylene glycol is continuously fed into an esterification reactor in the presence of bis( $\beta$ -hydroxyethyl) terephthalate and/or its oligomer, and esterified at 220–260° C under 0.5–2.0 MPaG for 5–8 hr to obtain an esterification product of a conversion of 90–95%, and this is polycondensed in the presence of the antimony trioxide at 260–280° C under a pressure of 13 hPa or below.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217429

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 63/86

C 0 8 G 63/86

63/183

63/183

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-24180

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月5日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 篠木 光治

愛知県岡崎市日名北町4-1 日本エス  
テル株式会社岡崎工場内

(72) 発明者 竹口 昌平

愛知県岡崎市日名北町4-1 日本エス  
テル株式会社岡崎工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 濁りが少なく、色調が良好なポリエステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 主としてテレフタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、鉛原子とヒ素原子の含有量が合計として100 ppm以下である三酸化アンチモンを添加して重縮合反応させることを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてテレフタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、鉛原子とヒ素原子の含有量が合計として100 ppm以下である三酸化アンチモンを添加して重縮合反応させることを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は濁りが少なく、色調が良好なポリエステル樹脂を安定して製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル樹脂を合成する際の重縮合触媒としては、一般的にアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、コバルト等の化合物が用いられるが、中でもアンチモン化合物、特に三酸化アンチモンが安価かつ触媒活性が優れているため広く用いられている。しかし、アンチモン化合物を触媒として用いた場合、得られるポリエステル樹脂に濁りが発生して透明性が悪化し、黒ずんだ灰緑色の色調になり易い欠点があった。このような欠点を補うため、アンチモン化合物のエチレングリコール溶液の特定の波長における吸光度が一定値以下のアンチモン化合物を使用することによりポリエステルの色調を改良する方法（特開昭50-53495号）や、重縮合触媒としてスズ化合物を添加する方法などが提案されているが、色調はある程度改良されるものの、濁りを完全になくすことはできなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はこのような問題点を解決し、濁りが少なく、かつ色調が良好なポリエステルを安定して製造する方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、重縮合触媒として用いる三酸化アンチモンの品質とポリエステル樹脂の濁り、色調に着目して鋭意検討した結果、三酸化アンチモン中の特定の元素の含有量を一定量以下にすることにより、濁りが少なく、かつ色調が良好なポリエステル樹脂が安定して製造できることを見だし本発明に到った。

【0005】すなわち本発明は、主としてテレフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、鉛原子とヒ素原子の含有量が合計として100 ppm以下である三酸化アンチモンを添加して重縮合反応させることを特徴とするポリエステルの製造方法を要旨とするものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリエステルの構成する酸成分としては

主としてテレフタル酸（TPA）が用いられるが、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等の他のジカルボン酸を共重合してもよい。また、本発明におけるポリエステルの構成するアルコール成分としては主としてエチレングリコール（EG）が用いられるが、1,4-ブタンジオール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、ネオペンチルグリコール等の他のジオールを共重合してもよい。また、必要に応じて、リン化合物等を添加してもよい。

【0007】本発明において用いられる三酸化アンチモンは、鉛原子とヒ素原子の含有量が合計として100 ppm、好ましくは50 ppm以下であることが必要である。鉛原子とヒ素原子の合計の含有量が100 ppmを超えると、得られるポリエステル樹脂に濁りが発生し、色調が悪くなる。本発明に用いる三酸化アンチモンは、鉛原子とヒ素原子の合計の含有量が100 ppm以下であればよく、鉛原子とヒ素原子の各原子それぞれの含有量の比率には限定されない。なお、本発明においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンを単独で用いてもよいが、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物、スズ化合物等の他の重縮合触媒と併用してもよい。

【0008】次に、本発明のポリエステルの製造方法について説明する。本発明のポリエステルの製造方法においては、重縮合触媒として鉛原子とヒ素原子の合計の含有量が100 ppm以下の三酸化アンチモンを用いる以外の条件としては特に限定されず、従来より公知の方法を採用することができる。

【0009】たとえば、TPAとEGのスラリー（TPA/EGのモル比が1/1.6）を、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート及び/又はその低重合体（BHE T）の存在するエステル化反応缶に連続的に供給し、温度220～260℃、圧力0.5～2.0 MPa Gで5～8時間エステル化反応を行い、反応率90～95%のエステル化反応物を得、これに三酸化アンチモンを添加し、13 hPa以下の減圧下で、温度260～280℃で重縮合反応を行う方法が挙げられる。触媒の添加方法としては、エステル化反応終了後であれば特に限定されないが、重縮合反応初期までに添加するのが好ましく、EG溶液として添加する方法が好ましい。

## 【0010】

【作用】重縮合触媒として、鉛原子とヒ素原子の合計の含有量が一定量以下の三酸化アンチモンを用いることにより色調の良好なポリエステル樹脂が得られる理由は明かではないが、濁りや色調が悪くなる原因物質と考えられるアンチモングリコラートの析出が防止されるためと推測される。

## 【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例によって詳細に説明する。

【0012】実施例における測定法等は次のとおりである。

(イ) 極限粘度〔 $\eta$ 〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、濃度0.5 g/dl、温度20℃で測定した。

(ロ) 色調(L値)

日本電色工業社製ND-Σ80型を用いてL値を求めた。L値が高い程白く、低い程黒い。ポリエステルの色調はL値が高いほど良好であり、L値50以上を合格とした。

(ハ) 鉛原子及びヒ素原子の含有量

リガク社製蛍光X線3270型を用いて測定した。

(ニ) 濁度

フェノールと四塩化エタンとの60/40(重量比)の液を溶媒として、ポリエステルを溶解し、日本電色工業社製濁度計MODEL1001P型を用いて、濁度を測定した。数値が小さいほど濁りが少なく良好であり、濁度1.5以下を合格とした。

【0013】実施例1

TPAとEGのスラリー(TPA/EGのモル比が1/1.6)を、BHETの存在するエステル化反応缶に連続的に供給し、温度260℃、圧力1.5MPaGで8時間反応させ、反応率95%のエステル化反応物を得た。このエステル化反応物60kgを重縮合反応缶に仕込み、重縮合触媒として鉛原子5ppmとヒ素原子10ppmを含有する三酸化アンチモンのEG溶液を、TPA1モルに対し三酸化アンチモン $2 \times 10^{-4}$ モルを添加し、280℃で最終的に1.3hPaの減圧にして重縮合反応を2時間行い、極限粘度0.69のポリエステルを得た。得られたポリエステルの特性は表1に示したとおり

良好であった。

【0014】実施例2～6、比較例1～4

三酸化アンチモン中の鉛原子とヒ素原子の含有量を変更した以外は、実施例1と同様にしてポリエステルを得た。得られたポリエステルの特性は表1に示したとおりであった。

【0015】実施例7

TPAとEGのスラリー(TPA/EGのモル比が1/1.6)を、BHETの存在するエステル化反応缶に連続的に供給し、温度260℃、圧力1.5MPaGで8時間反応させ、反応率95%のエステル化反応物を得た。このエステル化反応物23kgを別のエステル化反応缶に投入し、さらにイソフタル酸19kg、アジピン酸3kg、ネオペンチルグリコール16kg、EG3kgからなるスラリーを投入した後、200℃で3時間エステル化反応を行った。その後、この反応物を重縮合反応缶に仕込み、重縮合触媒として鉛原子5ppmとヒ素原子10ppmを含有する三酸化アンチモンのEG溶液を、TPA1モルに対し三酸化アンチモン $4 \times 10^{-4}$ モルを添加し、280℃で最終的に1.3hPaの減圧にして重縮合反応を3時間行い、極限粘度0.56のポリエステルを得た。得られたポリエステルの特性は表1に示したとおり良好であった。

【0016】比較例5

三酸化アンチモン中の鉛原子とヒ素原子の含有量を変更した以外は、実施例7と同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリエステルの特性は表1に示したとおりであった。

【0017】

【表1】

		三酸化アンチモン			ポリエステル特性値		
		鉛含有量 ppm	ヒ素含有量 ppm	鉛+ヒ素 含有量 ppm	極限粘度	色調 (L値)	濁度 (%)
実 施 例	1	5	10	15	0.69	59	0.2
	2	20	50	70	0.68	56	1.0
	3	40	50	90	0.68	54	1.1
	4	40	20	60	0.69	55	0.8
	5	5	80	85	0.69	54	0.9
	6	10	20	30	0.67	58	0.4
	7	5	10	15	0.56	60	0.3
比 較 例	1	60	80	140	0.68	44	2.8
	2	20	200	220	0.69	43	5.4
	3	150	20	170	0.68	45	3.2
	4	100	100	200	0.68	42	4.5
	5	60	80	140	0.56	40	3.1

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、濁りが少なく、かつ色

( 4 )

特開平 1 1 - 2 1 7 4 2 9

調が良好なポリエステルを安定して製造することができるので、ボトル等の良好な色調が求められる用途に特に好適である。